

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-268389

(43)Date of publication of application : 24.09.1992

(51)Int.Cl.

C09K 19/42

C09K 19/60

G02F 1/13

G02F 1/1337

G02F 1/137

(21)Application number : 03-048748

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1991

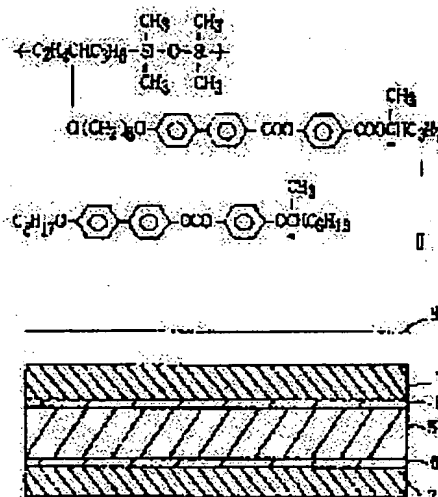
(72)Inventor : ENDO HIROYUKI  
YUASA KOYO

(54) FERROELECTRIC HIGH-MOLECULAR LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID-CRYSTAL OPTICAL ELEMENT MADE BY USING IT

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a liquid crystal which gives an element with high productivity, can easily be made to form a large surface area, and has a large tilt angle by mixing a ferroelectric high-molecular liquid crystal with a low-molecular liquid crystal and a dichroic coloring matter so that the tilt angle in the ferroelectric phase is above a specified value.

**CONSTITUTION:** At least one ferroelectric high-molecular liquid crystal (e.g. of formula I) is mixed with at least one low-molecular liquid crystal (e.g. of formula II) and a dichroic coloring matter (e.g. an anthraquinone derivative) so that the tilt angle in the ferroelectric phase is 35° or above, thus producing a ferroelectric high-molecular liquid crystal composition. To obtain the composition having a tilt angle of 35° or above, it is desirable to use a high-molecular or low-molecular ferroelectric liquid crystal having a large tilt angle or a mixture thereof. By putting the obtained composition 5 between a pair of electrodes 6, 6, an optical element based on a guest-host liquid crystal, free from irregularity in color and having good contrast, can be produced.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-268389

(43) 公開日 平成4年(1992)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/42		6742-4H		
19/60		Z 6742-4H		
G 0 2 F 1/13	5 0 0	8806-2K		
1/1337	5 1 0	8806-2K		
1/137	1 0 1	8806-2K		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平3-48748

(22) 出願日 平成3年(1991)2月22日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 遠藤 博之

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光

興産株式会社内

(72) 発明者 湯浅 公洋

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光

興産株式会社内

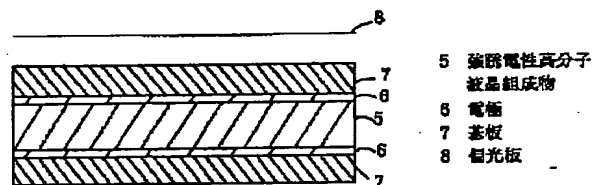
(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 強誘電性高分子液晶組成物及びそれを用いた液晶光学素子

(57) 【要約】

【目的】 色むらがなくコントラストの良好なゲストホスト型の液晶光学素子を提供する。

【構成】 強誘電性高分子液晶、低分子液晶及び二色性色素を含むチルト角 $35^\circ$ 以上の強誘電性高分子液晶組成物を2枚の電極間に挟持する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種又は2種以上の強誘電性高分子液晶、1種又は2種以上の低分子液晶及び二色性色素を含む液晶組成物であって、強誘電相でのチルト角が $35^\circ$ 以上であることを特徴とする強誘電性高分子液晶組成物。

【請求項2】 低分子液晶がスメクチック相を有する液晶である請求項1記載の強誘電性高分子液晶組成物。

【請求項3】 低分子液晶が強誘電性液晶である請求項1記載の強誘電性高分子液晶組成物。

【請求項4】 請求項1記載の強誘電性高分子液晶組成物を2枚の電極間に挟持してなる液晶光学素子。

【請求項5】 低分子液晶がスメクチック相を有する液晶である請求項4記載の液晶光学素子。

【請求項6】 低分子液晶が強誘電性液晶である請求項4記載の液晶光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオプトエレクトロニクスの分野、特に電卓、時計などのデジタル表示素子、常温スイッチング素子、電子光学シャッター、電子光学校り、光変調器、光通信光路切替スイッチ、メモリー、液晶プリンターヘッド、焦点距離可変レンズなどに用いられる液晶光学素子及びその製造に好適に用いられる強誘電性高分子液晶組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、各種の液晶を用いた液晶表示素子が使用されているが、これらの表示モードの代表的なものとしてゲストホストモードと複屈折モードが挙げられる。ゲストホストモードは複屈折モードに比べてコントラストの高い液晶を得にくいという問題点があるものの、複屈折モードほど液晶層の厚みを薄くしなくてよく、また色むらが発生しにくいなどの利点がある。ゲストホストモードに使う液晶としては種々提案されているが、特に強誘電性液晶を用いると電界応答性がネマティック液晶に比べて大幅に改善される。コントラストをよくするためには強誘電性液晶のチルト角を大きくする必要があり、例えば特開昭58-173714号公報、特開昭61-179420号公報、特開昭63-137983号公報、特開平2-212588号公報などに提案されている液晶表示素子がある。

【0003】しかしながらこれらに通常使用されている強誘電性液晶は低分子液晶であるため、素子の生産性、大画面化等に問題がある。

【0004】また、特開平2-202981号公報記載の高分子液晶を含む液晶組成物を液晶光学素子に用いると生産性などの点は改善できるが、チルト角が十分には大きくなく、コントラストが悪くなるのでゲストホストモードには好適に使用できない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は素子の生産性が高く大面積化が容易なチルト角の大きい強誘電性高分子液晶組成物を提供しようとするものである。

【0006】本発明はまた、上記組成物を用いて色むらがなくコントラストが良好なゲストホスト型の液晶光学素子を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、チルト角の大きな強誘電性高分子液晶組成物により前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は1種又は2種以上の強誘電性高分子液晶、1種又は2種以上の低分子液晶及び二色性色素を含む液晶組成物であって、強誘電相でのチルト角が $35^\circ$ 以上であることを特徴とする強誘電性高分子液晶組成物を提供するものである。

【0009】本発明の強誘電性高分子液晶組成物は1種又は2種以上の強誘電性高分子液晶、1種又は2種以上の低分子液晶及び二色性色素を含む、必要に応じて接着剤、減粘剤等が含まれていてもよい。

【0010】ここで強誘電性高分子液晶の分子量としては、1000～10万が好ましい。また、高分子液晶は2～3量体のオリゴマー液晶であってもよい。低分子液晶の分子量を規定するのは困難であるが構造上繰返し単位を有しない液晶であり、モノマー液晶をも含む。

【0011】組成物中、強誘電性高分子液晶の割合としては2～95重量%が好ましく、特に好ましくは5～95重量%、更に好ましくは20～95重量%である。強誘電性高分子液晶の割合が2重量%未満であると得られる組成物の配向性が損われ、これを用いて光学素子とする際の生産性や大画面化等に支障をきたすことがある。95重量%を超えると電界応答性が悪くなる場合がある。

【0012】また、低分子液晶の割合としては5～98重量%が好ましく、特に好ましくは5～80重量%である。5重量%未満であると電界応答性が悪くなる場合があり、98重量%を超えると得られる組成物の配向性が損われ、これを用いて光学素子とする際の生産性や大画面化等に支障をきたすことがある。

【0013】また、二色性色素の割合としては0.1～10重量%程度とすることが好ましく、特に好ましくは0.5～5重量%である。0.1重量%未満であるとコントラスト比が悪くなり、10重量%を超えると組成物の液晶性が悪くなり液晶の強誘電相が狭くなる場合がある。

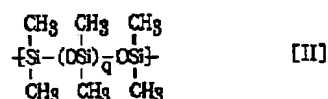
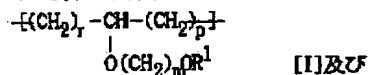
【0014】更に本発明の強誘電性高分子液晶組成物は強誘電相でのチルト角が $35^\circ$ 以上であることを特徴とする。チルト角が $35^\circ$ 未満ではこの組成物を用いて光学素子を作成した際、十分なコントラストが得られない。

3

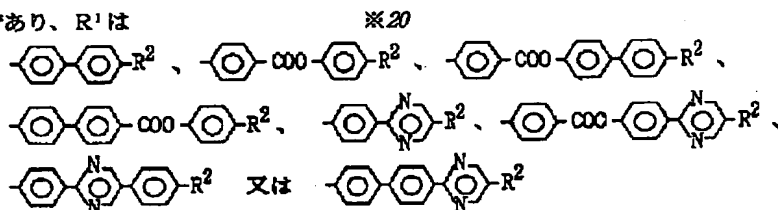
4

【0015】チルト角が $35^\circ$ 以上の強誘電性高分子液晶組成物を得るためには、チルト角の大きな強誘電性高分子液晶又は低分子の強誘電性液晶あるいはこれらの混合物を用いることが好ましい。特にチルト角が $35^\circ$ を超える強誘電性高分子液晶又は低分子の強誘電性液晶あるいはこれらの混合物を用いることが好ましい。

【0016】ここで図1はチルト角 $\theta$ を示す説明図である。2枚の電極1間に強誘電性液晶を挟持し、例えば上向きの電界を印加すると液晶分子2は自発分極3を持っているので自発分極3が上向きになり、液晶分子2の長軸は図1のaの位置にくる。電界を反転すると自発分極\*

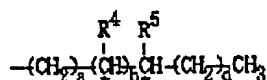


【式中、r及びpは2～5の整数、qは0～3の整数、※【化2】  
mは1～20の整数であり、R<sup>1</sup>は



である。ただし、R<sup>2</sup>は—COOR<sup>3</sup>、—OR<sup>3</sup>又は—OCOR<sup>3</sup>であり、R<sup>3</sup>は

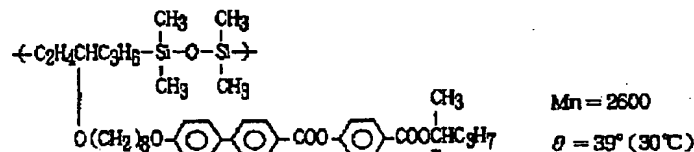
【化3】



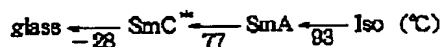
★であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は—CH<sub>3</sub>又はハロゲン原子であり、a及びdは0～10の整数であり、bは0又は1である。(R<sup>5</sup>が—CH<sub>3</sub>である場合、dは0ではない。)】具体的には以下に示すようなものがある。

【0018】液晶a

★ 【化4】



相転移挙動



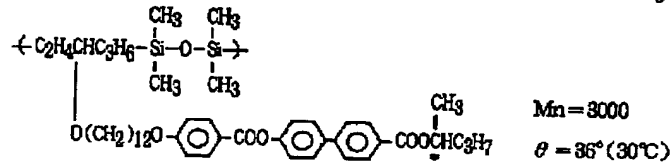
[glass:ガラス状態、SmC:カイラルスメクチックC相、SmA:スメクチックA相、Iso:等方相]

【0019】液晶b  
【化5】

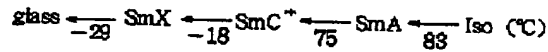
(4)

5

6



相転移挙動

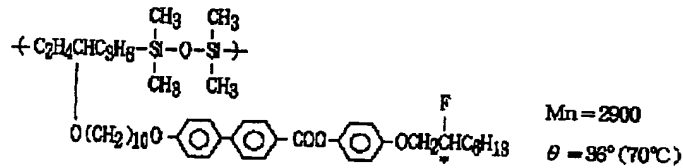


[SmX: 高次のスメクチック相]

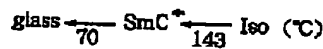
【0020】液晶c

10\* 【化6】

\*

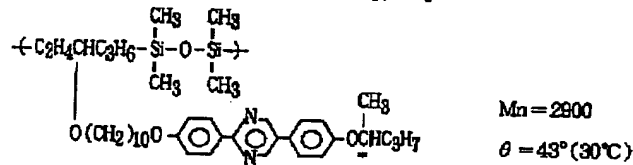


相転移挙動

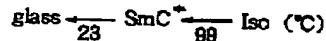


【0021】液晶d

【化7】



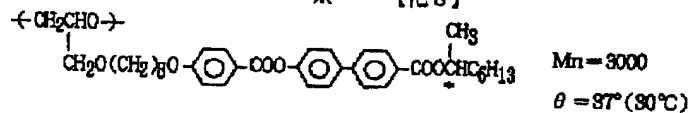
相転移挙動



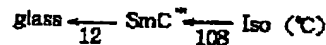
【0022】そのほか、次の高分子液晶が好適に用いられる。

※液晶e

※ 【化8】



相転移挙動

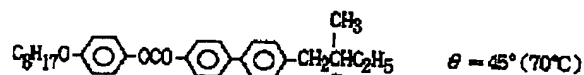
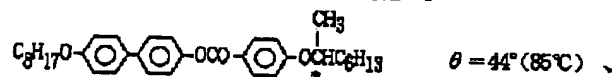


【0023】本発明に用いる強誘電性高分子液晶は1種 40 ★以下に示す構造のものは特にチルト角が大きく好適に用  
単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよ  
い。

【0025】

【0024】低分子液晶としては、特に制限はないが、★

【化9】



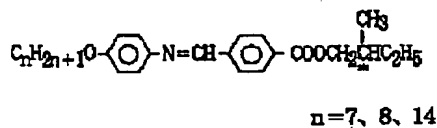
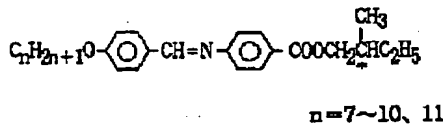
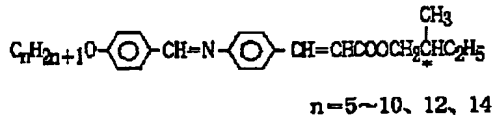
【0026】上記の低分子液晶のほかにも以下の強誘電 50 性低分子液晶、アゾ及びアゾキシ系強誘電性低分子液  
性液晶が好適に用いられる。例えばシッフ塩基系強誘電 50 晶、ビフェニル及びアロマティックスエステル系強誘電

7

性低分子液晶、1級又は2級アルコールを不斉源とした非シッフ塩基系強誘電性低分子液晶、ハロゲン、シアノ基等の環置換基を導入した強誘電性低分子液晶、複素環を有する強誘電性低分子液晶、乳酸誘導体又はアミノ酸誘導体を不斉源とする強誘電性低分子液晶、ハロゲン又はシアノ基が不斉炭素に直結した強誘電性低分子液晶などが掲げられる。

【0027】シッフ塩基系強誘電性低分子液晶としては、例えば、

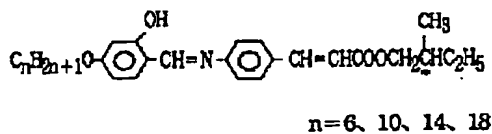
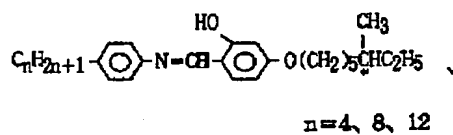
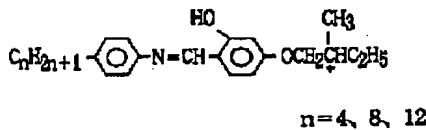
【化10】



などのアミルアルコールを不斉源とした化合物、

【0028】

【化11】

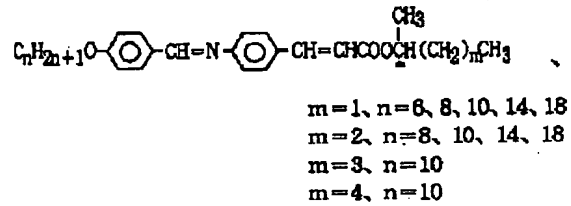


などの水酸基を導入したシッフ塩基系化合物、

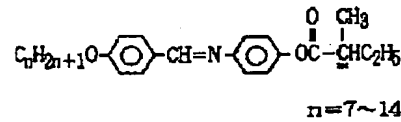
【0029】

【化12】

8



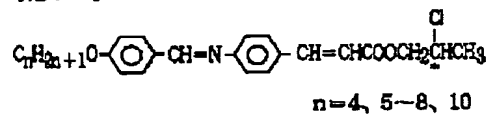
10



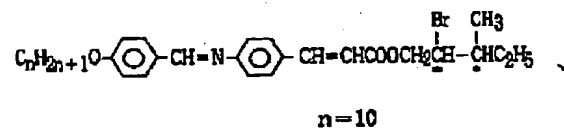
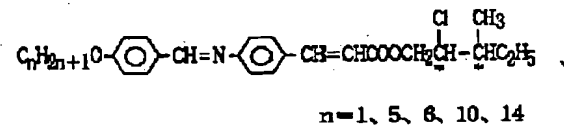
などの2級アルコール等を不斉源としたシッフ塩基系化合物、

【0030】

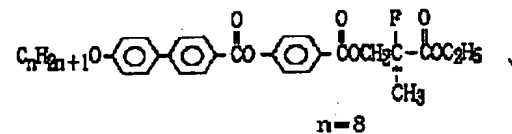
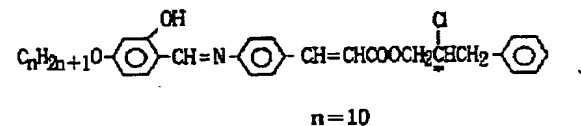
【化13】



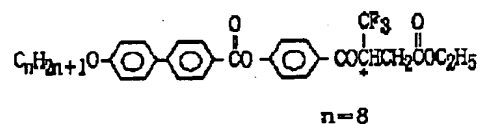
20



30



40



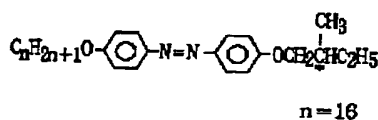
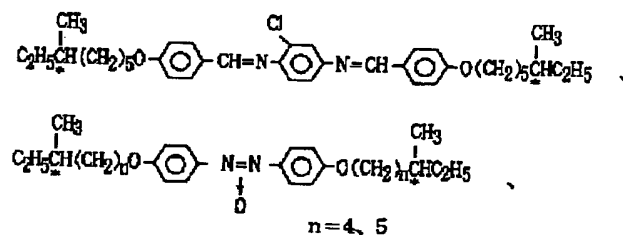
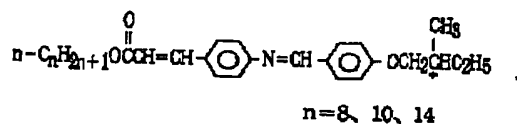
などのハロゲン、シアノ基が不斉炭素に直結した化合物などが挙げられる。

【0031】アゾ及びアゾキシ系強誘電性低分子液晶としては、例えば、

50 【化14】

9

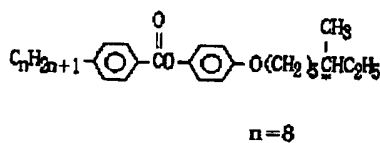
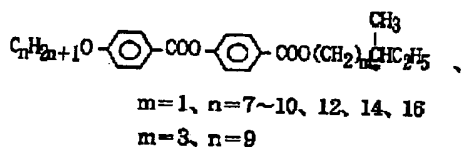
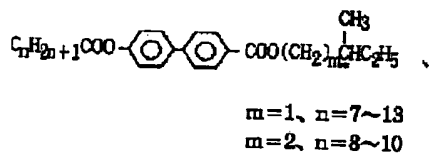
10



などが挙げられる。

【0032】ビフェニル及びアロマトックスエステル系強誘電性低分子液晶としては、例えば、

【化15】

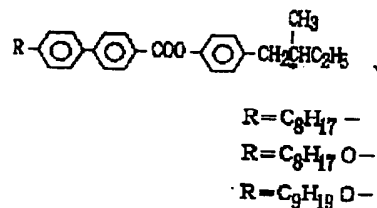
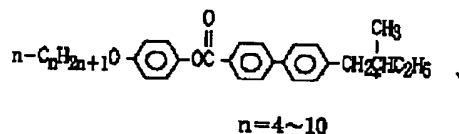


などの2環系化合物、

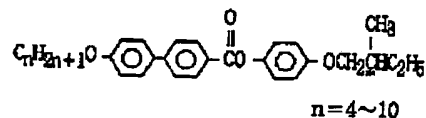
【0033】

【化16】

20



30



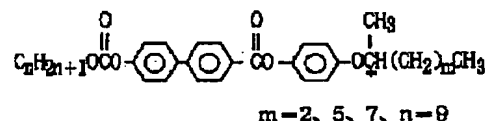
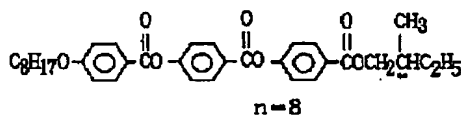
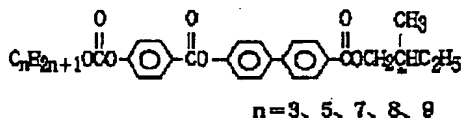
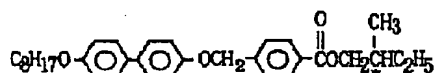
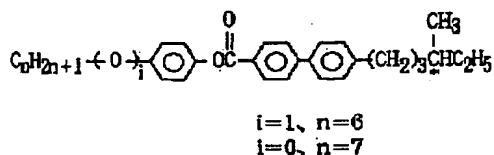
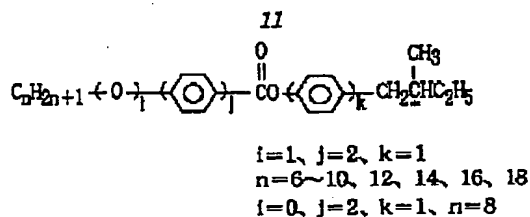
などの多環系化合物などが挙げられる。

【0034】1級又は2級アルコールを不斉源とした非シッフ塩基系強誘電性低分子液晶としては、例えば、

【化17】

40

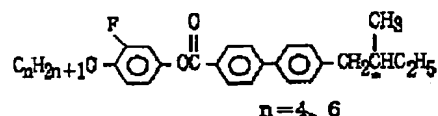
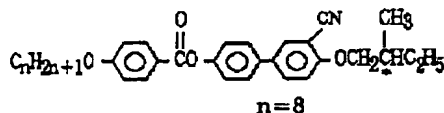
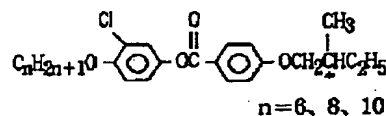




などが挙げられる。

【0035】ハロゲン、シアノ基等の置換基を導入した強誘電性低分子液晶としては、例えば、

【化18】

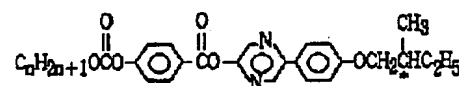
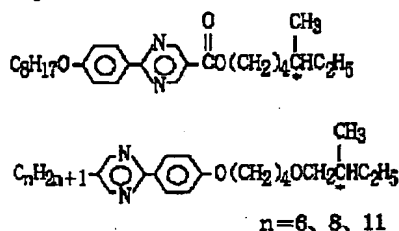


などが挙げられる。

【0036】複素環を有する強誘電性低分子液晶としては、例えば、

10

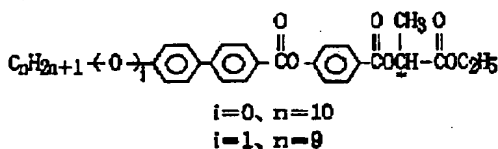
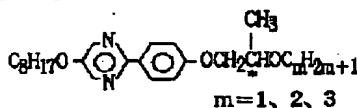
【化19】



などが挙げられる。

【0037】乳酸誘導体を不斉源とする強誘電性低分子液晶としては、例えば、

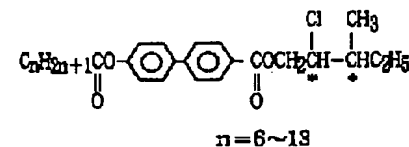
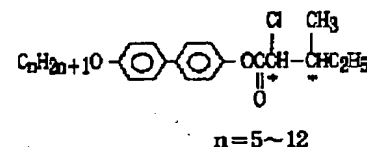
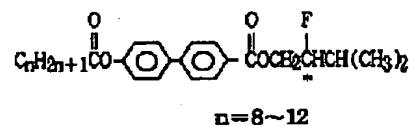
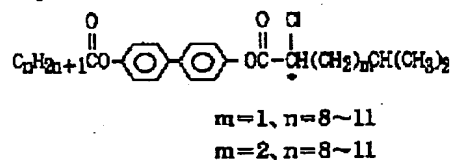
【化20】



などが挙げられる。

【0038】アミノ酸誘導体を不斉源とする強誘電性低分子液晶としては、例えば

【化21】

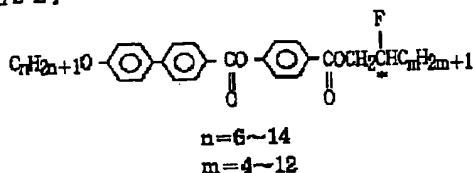


50

などが挙げられる。

【0039】ハロゲン又はシアノ基が不斉炭素に直結した強誘電性低分子液晶としては、例えば

【化22】

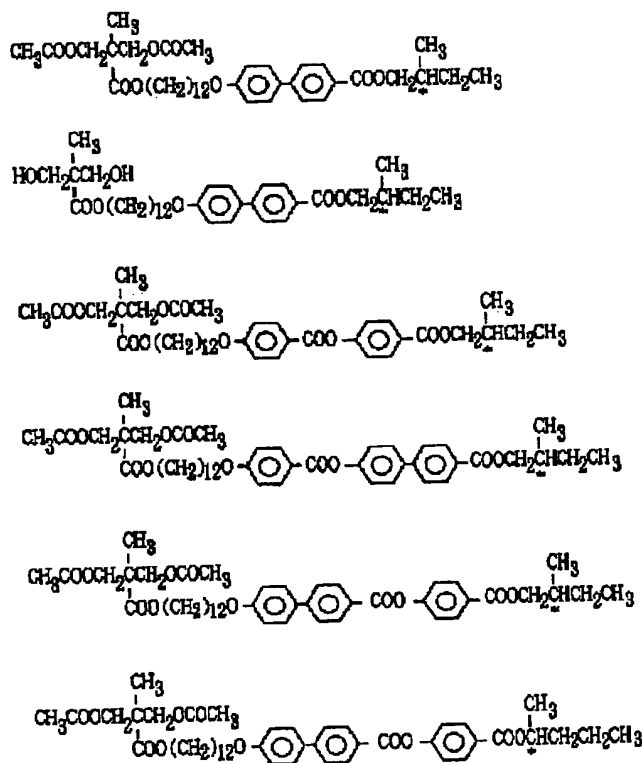


\*などが挙げられる。

【0040】また、上記化合物以外にも、例えば

【化23】

\*10



などが挙げられる。

【0041】なお、前記化合物は、強誘電性低分子液晶の代表的な化合物であり、本発明の強誘電性低分子液晶はなんら、これらの構造のものに限定されるものではない。

【0042】本発明に用いる強誘電性低分子液晶は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の強誘電性低分子液晶を混合して用いる場合、らせんのねじれ方向がそれぞれ反対向きの強誘電性低分子液晶化合物の混合物が好ましい。これらの反対向きのらせんのねじれ方向を有する強誘電性低分子液晶化合物を混合することにより、任意のらせんの長さに容易に調整することができる。

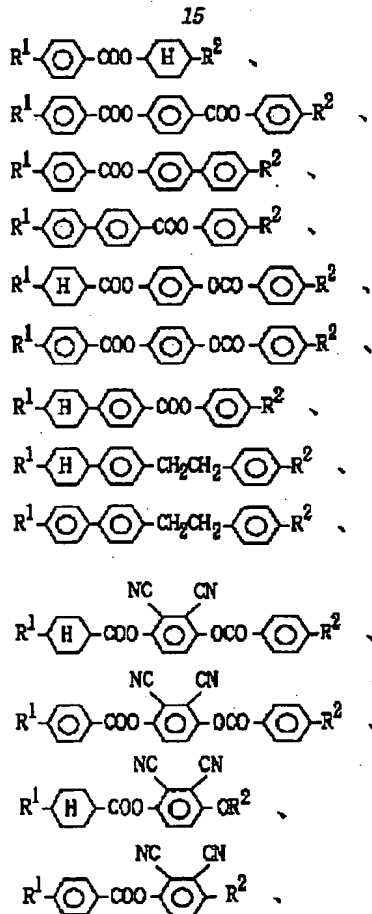
【0043】また、低分子液晶として前記強誘電性液晶以外のスメクチック相を有する液晶を用いると、組成物が広い範囲において強誘電性液晶相を示し、かつ、らせ

んピッチが長くなって双安定性が得られやすい上、配向が容易となり、しかも減粘効果により、低分子強誘電性液晶に匹敵する高速応答可能な液晶組成物を与えることができる。該液晶相としては、例えば

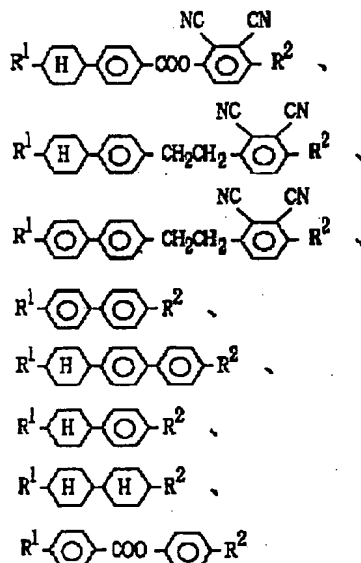
【0044】このようなスメクチック相を有する液晶については特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを1種以上選択して用いることができる。該液晶相としては、例えば

【0045】

【化24】



【化25】

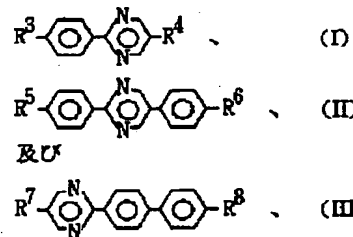


【0046】(式中の $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ炭素数1～12の直鎖状又は分岐状のアルキル基及びアルコキシ基であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよい)などを挙げることもできる。

50

16

【0047】更に、一般式  
【化26】

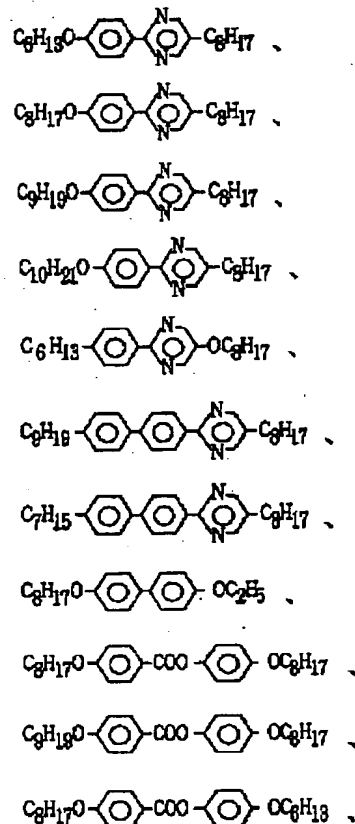


10

で表される化合物なども用いることができる。前記一般式(I)における $R^3$ は炭素数6～11のアルコキシ基又は炭素数6～12のアシルオキシ基、 $R^4$ は炭素数7～11のアルキル基である。また、一般式(II)における $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ炭素数4～14のアルキル基又はアルコキシ基であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよい。一方、一般式(III)における $R^7$ は炭素数4～14のアルキル基、 $R^8$ は炭素数5～14のアルキル基又は炭素数4～14のアルコキシ基である。

20

【0048】これら液晶の具体例としては、  
【化27】



30

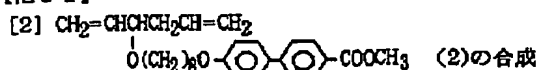
40

【化28】



19

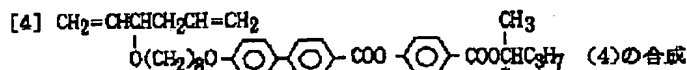
【化31】



[1] で得られたエーテル体 (1) 60ミリモル、4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボン酸メチルエステル60ミリモル及び炭酸カリウム0.2モルのアセトン150ml溶液を12時間還流した。反応液を濾過、濃縮後カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的とするエーテル体 (2) を得た。(収率67%)

【0064】

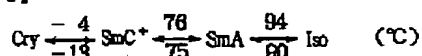
【化32】



[3] で得られたカルボン酸誘導体 (3) 20ミリモルに塩化チオニル30mlのトルエン20ml溶液とピリジン0.1mlを導入し、室温で3時間攪拌する。反応液を減圧蒸留で、溶媒及び過剰の塩化チオニルを留去し、酸塩化物を得る。4'-ヒドロキシ安息香酸1-メチルブチルエステル25ミリモル及びトリエチルアミン30ミリモルのTHF80ml溶液を室温で攪拌する。次に、先に得られた酸塩化物THF30ml溶液を滴下し、12時間攪拌した。反応液をエーテル抽出、乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製し目的とするジエン化合物 (4) を得た。(収率66%)

【0066】このジエン化合物は、液晶性を示し、下記のような相転移挙動及び物性値を示す。

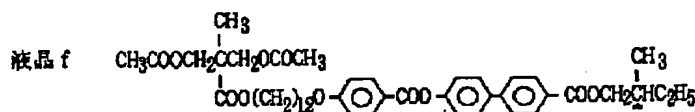
【化34】



応答時間: 13  $\mu\text{s}$  (55 $^\circ\text{C}$ )、41  $\mu\text{s}$  (35 $^\circ\text{C}$ )、300  $\mu\text{s}$  (15 $^\circ\text{C}$ ) 傾き角 (2 $\theta$ ): 76 $^\circ$  (25 $^\circ\text{C}$ )

【0067】-重付加反応-

【化35】

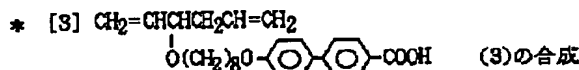
 $\theta = 28^\circ$  (30 $^\circ\text{C}$ )

(特開平2-287322号公報記載)

【0072】この強誘電性高分子液晶組成物について相転移挙動を偏光顕微鏡下で2枚のITO電極付ガラス基板に挟持し、温度を変えて観察、測定したところ、以下のようなであった。また、液晶組成物を配向させ、電極間に10V/ $\mu\text{m}$ の正負の電界を印加し、チルト角を室温で測定したところ、 $\theta = 37^\circ$ であった。

【化37】

20

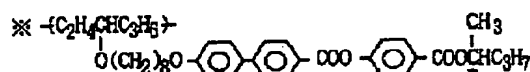
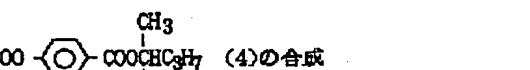


[2] で得られたエーテル体 (2) 30ミリモル、水酸化ナトリウム0.1モル、エタノール50ml及び水20mlの溶液を30分還流する。反応液を500mlの水に投入し、希HCl水にてpHを2にし、反応液をエーテル抽出、乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的とするカルボン酸誘導体 (3) を得た。(収率98%)

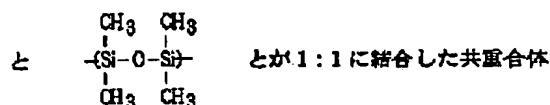
【0065】

【化33】

\*



20



【0068】[4] で得られたジエン化合物 (4) 10ミリモル、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン10ミリモル及び塩化白金酸20mgのトルエン溶液をアルゴンガス中、80 $^\circ\text{C}$ 、24時間攪拌した。反応液を濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的とする液晶aを得た。(転化率78%)

【0069】液晶a 0.9gに下記液晶f 50mg、黒色色素50mgを混合した。黒色色素としては日本感光色素NKX-1033を用いた。

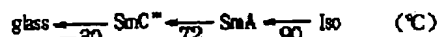
【0070】混合は上記試料を30mlの溶媒 (ジクロロメタン) に溶解し、混合攪拌した後、80 $^\circ\text{C}$ で溶媒を蒸発させて行った。

液晶a:液晶f:黒色色素=90:5:5 (重量比)

【0071】

【化36】

\*



【0073】上記組成物をガラス基板 (ITO電極を蒸着したもの) のITO電極上にパーコーターを用いて液晶温度100 $^\circ\text{C}$ で塗布し、もう一方の同様の基板を重ね合わせて、面積5 $\times$ 5cm、液晶層厚2.5 $\mu\text{m}$ の液晶光学素子を得た。

【0074】次に、基板全体の温度を85 $^\circ\text{C}$ に保ったまま、上下基板に数回剪断応力をかけて配向させ、25 $^\circ\text{C}$ まで徐冷した。

50

【0075】この光学素子の一方の面に偏光板を偏光軸方向が液晶のスメクチック層法線方向からチルト角 $\theta$  ( $37^\circ$ )だけ傾いた方向となるよう配し、2枚の電極間に $\pm 10$  Vの電圧を印加したところ、室温でコントラスト比30のゲストホストモードによる白黒表示ができた。

#### 【0076】実施例2

液晶b、液晶f及び実施例1で用いたのと同様の黒色色素を実施例1と同様の方法で混合した。

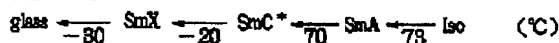
【0077】得られた強誘電性高分子液晶組成物について相転移挙動及びチルト角 $\theta$ を実施例1と同様にして測定したところ、下記のとおりであった。

混合比

液晶b：液晶f：黒色色素＝70：25：5（重量比）

相転移挙動

【化38】



$\theta = 35^\circ$  ( $30^\circ\text{C}$ )

【0078】上記組成物を溶媒（ジクロロメタン）に溶解し、パーコーターを用いてガラス基板（ITO電極を蒸着したもの）のITO電極上に塗布し、 $70^\circ\text{C}$ で溶媒を蒸発させた後、もう一方の同様の基板を重ね合わせて、面積 $5 \times 5 \text{ cm}$ 、液晶層厚 $2.0 \mu\text{m}$ の液晶光学素子を得た。

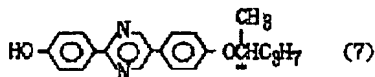
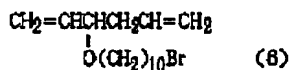
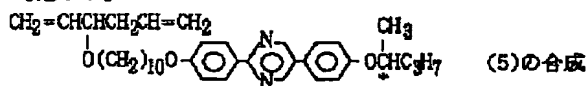
【0079】次いで、基板全体の温度を $72^\circ\text{C}$ に保ったまま、上下基板に数回剪断応力をかけて配向させ $25^\circ\text{C}$ まで徐冷した。

【0080】実施例1と同様に偏光板を配置し、コントラスト比を測定したところ28でありゲストホストモードによる良好な白黒表示ができた。

#### 【0081】実施例3

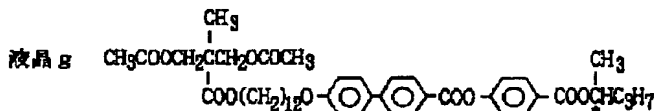
液晶dの製造を以下のように行った。

【化39】



40

\*



$\theta = 30^\circ$  ( $30^\circ\text{C}$ )

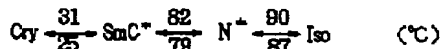
（特開平2-287322号公報記載）

混合比

\* 【0082】上記エーテル体(6) 30ミリモル、上記フェノール体(7) 30ミリモル、炭酸カリウム0.1モルのアセトン150ml溶液を12時間攪拌する。反応液を濾過、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的とするジエン化合物(5)を得た（収率42%）。

【0083】このジエン化合物は液晶性を示し、下記のような相転移挙動及び物性値を示す。

【化40】

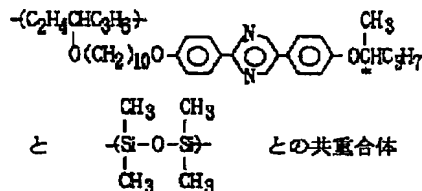


応答時間： $115 \mu\text{s}$  ( $59^\circ\text{C}$ )、 $815 \mu\text{s}$  ( $39^\circ\text{C}$ )

傾き角 ( $2\theta$ )： $88^\circ$  ( $39^\circ\text{C}$ )

—重合付加反応—

【化41】



【0084】上記で得られたジエン化合物(5) 10ミリモル、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン10ミリモル及び塩化白金酸20mgのトルエン溶液をアルゴンガス中、 $80^\circ\text{C}$ 、24時間攪拌した。反応液を濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的とする共重合体dを得た（収率67%）。

【0085】液晶d、下記液晶g及び実施例1で用いたのと同様の黒色色素を下記割合で実施例1と同様にして混合した。

【化42】

液晶d：液晶g：色素＝90：5：5（重量比）

得られた強誘電性高分子液晶組成物について相転移挙動

及びチルト角 $\theta$ を実施例1と同様にして測定したところ

下記のとおりであった。相転移挙動

【化43】



$\theta = 42^\circ$  ( $30^\circ\text{C}$ )

【0086】上記組成物を20重量%のトルエン溶液とし、ITO電極付きのポリエーテルスルホン(PES)基板の電極面上にマイクログラフィコーターを用いて厚み $3.0\mu\text{m}$ に製膜した。溶媒乾燥後、直ちに何も塗布していない同種の基板を液晶層と電極面が接するようにラミネートし、配向処理前の未配向素子原反(幅150mm、長さ3m)を作製した。

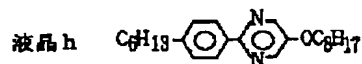
【0087】次いで、図5に示すような4本の加熱ロール群からなる配向装置を用いて、上記の未配向素子15の曲げ配向処理を行った。各加熱ロール14は直径80mmのクロムメッキを施した鉄製であり、幅300mmのものを用いた。表面温度は $T_1 = 98^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 95^\circ\text{C}$

\* $^\circ\text{C}$ 、 $T_3 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T_4 = 85^\circ\text{C}$ にコントロールし、ライン速度は $v = 8\text{m/分}$ とした。この配向装置によって未配向素子14の液晶は曲げ変形による剪断を与えられながら等方相から液晶相へ冷却され、最終的に基板長手方向と垂直な方向に一軸水平配向し、配向済素子16が得られた。

【0088】この配向済素子を幅150mm、長さ200mmに切り出し、実施例1と同様に偏光板を配置し、コントラスト比を測定したところ35であり、鮮明な白黒素子ができた。

【0089】実施例4~6

【化44】



(特開平1-168793号公報記載)

【化45】



(特開平2-287322号公報記載)

※実施例1と同様にして調査した。

【0090】次の組成の強誘電性高分子液晶組成物を実※

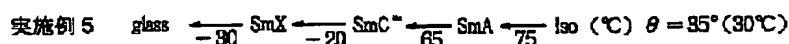
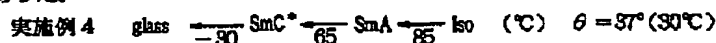
実施例4 液晶a:液晶h:色素=80:15:5(重量比)

実施例5 液晶b:液晶i:色素=80:15:5(重量比)

実施例6 液晶e:液晶h:液晶i:色素=70:5:20:5(重量比)

【0091】各強誘電性液晶組成物について相転移挙動及びチルト角 $\theta$ を実施例1と同様にして測定したところ、下記のとおりであった。

★



【0092】実施例3と同様の方法で液晶光学素子を作製した。各素子の配向条件及び実施例1と同様にして測定したコントラスト比を表1に示す。

【0093】

【表1】

	ロール温度 ( $^\circ\text{C}$ )				ライン速度 (m/分)	コントラスト比
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$		
実施例4	90	85	82	78	8	28
実施例5	80	75	70	68	8	23

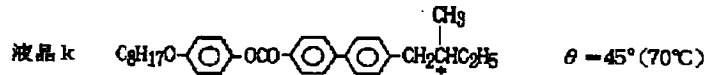
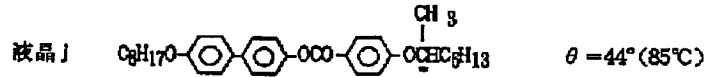
25			26			
実施例6	100	96	93	90	8	35

## 【0094】実施例7

\*合した。

下記液晶j、液晶k、液晶l及び実施例1で用いたのと  
同様の黒色色素を下記混合比で実施例1と同様にして混\*

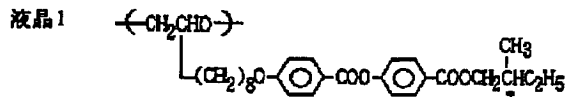
【化47】



(両者とも特開昭63-137983号公報記載)

※Mn=3000

【化48】

 $\theta=23^\circ(25^\circ\text{C})$ 

(特開平2-287322号公報記載)

混合比

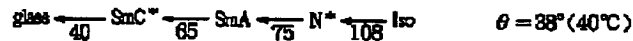
※

液晶l：液晶j：液晶k：色素=30：30：35：5（重量比）

【0095】得られた強誘電性高分子液晶組成物について20★したところ下記のとおりであった。

て相転移挙動及びチルト角 $\theta$ を実施1と同様にして測定★

【化49】



【0096】上記組成物を用い実施例2と同様の方法で液晶光学素子を作製した。ただし、剪断温度は70℃とした。コントラスト比の測定は45℃で実施例1と同様に行い、コントラスト比33を得た。

## 【0097】比較例1

液晶l、液晶f及び実施例1で用いたのと同様の黒色色素を下記の割合で混合し、下記の相転移挙動及びチルト角を有する組成物を得た。

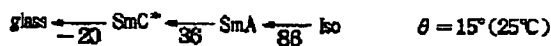
l：高分子液晶  $\theta=23^\circ(25^\circ\text{C})$ f：低分子液晶  $\theta=28^\circ(30^\circ\text{C})$ 

混合比

液晶l：液晶f：黒色色素=70：25：5（重量比）

相転移挙動

【化50】



【0098】実施例1と同様に液晶光学素子を作製した。ただし、塗布温度は100℃、剪断温度は82℃、その後25℃まで冷却した。ゲストホストモードで実施例1と同様にコントラスト比を測定したところ3であり、実施例1、2、7に比べてコントラスト比が悪かった。

## 【0099】

【発明の効果】本発明によると、素子の生産性が高く、大面積化が容易なチルト角の大きい強誘電性高分子液晶組成物を得ることができる。

【0100】また、上記組成物を用いて色むらがなくコントラストが良好なゲストホスト型の液晶光学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】チルト角 $\theta$ を示す説明図。

【図2】本発明の液晶光学素子の一例を示す断面図。

【図3】剪断法による配向処理の方法を表す略示図。

【図4】曲げ変形による配向装置の一例を示す略示図。

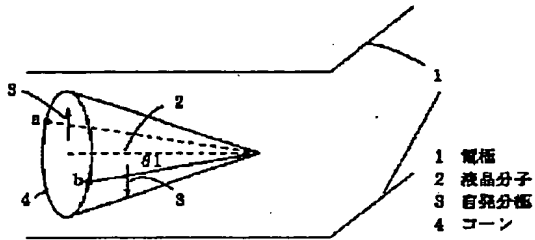
【図5】実施例3で用いた配向装置を示す略示図。

【符号の説明】

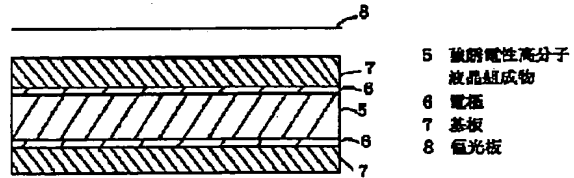
- 1 電極
- 2 液晶分子
- 3 自発分極
- 4 コーン
- 5 強誘電性高分子液晶組成物
- 6 電極
- 7 基板
- 8 偏光板
- 9 液晶層
- 10 電極付基板
- 11 液晶光学素子
- 12 自由回転ロール
- 13 加熱装置
- 14 加熱ロール
- 15 未配向素子
- 16 配向済素子



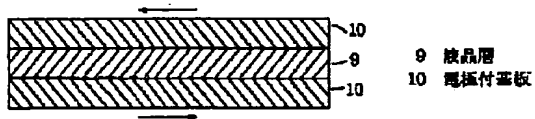
【図1】



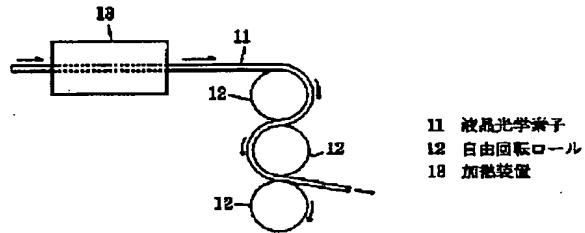
【図2】



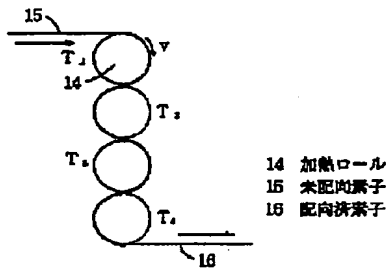
【図3】



【図4】



【図5】



THIS PAGE BLANK (USPTO)